

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-246848

[ST.10/C]:

[JP2002-246848]

出 願 人

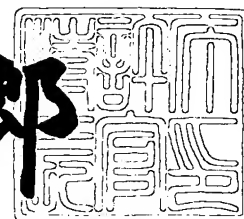
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3039656

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290325402

【提出日】 平成14年 8月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 6/16

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
 内

 【氏名】 岡江 功弥

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
 内

 【氏名】 古賀 景三

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー
 福島株式会社内

 【氏名】 田中 健彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000002185

 【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100110434

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 佐藤 勝

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 076186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0011610

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Li_y Ni_{1-z} M'_z O_2$ (式中、 $0.05 \leq y \leq 1.2$ である。また、 $0 \leq z \leq 0.5$ である。そして、 M' は Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるニッケル酸リチウム粒子の表面が、オリビン型結晶構造を有する一般式 $Li_x MPO_4$ (式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。また、M は Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mg からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるオリビン化合物で被覆されてなること

を特徴とする正極活物質。

【請求項2】 正極活物質における上記オリビン化合物の比率が5重量%～50重量%の範囲であること

を特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】 上記オリビン化合物の平均粒子径が、上記ニッケル酸リチウムの平均粒子径の1/2以下であること

を特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項4】 上記オリビン化合物の被覆厚さが $0.1 \mu m \sim 10 \mu m$ の範囲であること

を特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項5】 正極活物質を備えた正極と、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解質とを備え、

上記正極活物質は、一般式 $Li_y Ni_{1-z} M'_z O_2$ (式中、 $0.05 \leq y \leq 1.2$ である。また、 $0 \leq z \leq 0.5$ である。そして、 M' は Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるニッケル酸リチウム粒子の表面がオリビン型結晶構造を有する一般式 $Li_x MPO_4$ (式中、 $0.05 \leq x$

≤ 1. 2 である。また、M は Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるオリビン化合物で被覆されてなること

を特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムを可逆的にドーブ及び脱ドーブ可能な正極活物質、これを用いた非水電解質二次電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

リチウムイオン電池二次電池の正極材料として広く一般に使用されているコバルト酸リチウム LiCoO_2 に比べ、より高い充放電容量が得られる活物質としてニッケル酸リチウム $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_2$ (式中、 $0.05 \leq y \leq 1.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ である。また、M' は Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr からなる群より選ばれた一種以上である。) が知られている。

【0 0 0 3】

このようなニッケル酸リチウムにおいては、コバルト酸リチウムの放電容量が 150 mAh/g 程度であるのに対して、 $180 \sim 200 \text{ mAh/g}$ 程度の放電容量が得られる。また、ニッケル酸リチウムの原材料であるニッケルの価格はコバルトに比べ安価であるため、ニッケル酸リチウムはコスト面においてもコバルト酸リチウムよりも優れている。さらに、原料の供給安定性はニッケルの方がコバルトよりも良く、原料の供給安定性の面でもニッケル酸リチウムの方がコバルト酸リチウムよりも優れている。

【0 0 0 4】

しかしながら、このようなニッケル酸リチウムは、前述のような長所を有する一方で、従来のコバルト酸リチウムに比べて充電状態での安定性が低いという短所がある。これは充電時に生成する 4 価の Ni イオンの不安低さに起因して、結

晶構造の安定性が低く、電解液との反応性が高いためである。また、熱分解開始温度もコバルト酸リチウムに比べて低めである。このため、特に高温での充放電サイクルや充電状態での高温保存時における劣化が大きく、未だ広く使用されるには至っていない。

【 0 0 0 5 】

一方、リチウムイオン二次電池の正極材料として、ポリアニオンを基本骨格とするオリビン化合物 Li_xMPO_4 (式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。また、MはFe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cr, V, Mo, Ti, Al, Nb, B, Gaからなる群より選ばれた一種以上である。) が知られている。

【 0 0 0 6 】

これらのオリビン化合物は二次電池の正極材料として使われた際、充放電に伴う結晶構造変化が少ないためサイクル特性に優れ、また結晶中の酸素原子がリンとの共有結合により安定して存在するため電池が高温環境下に晒された際にも酸素放出の可能性が小さく安全性に優れるというメリットがある。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、オリビン化合物は前述のような長所をもつ一方、エネルギー密度が低いという欠点がある。すなわち、重量当りの放電容量は、一般的にリチウムイオン二次電池に用いられているコバルト酸リチウムが 150 mAh/g 程度、ニッケル酸リチウムが $180 \sim 200 \text{ mAh/g}$ 程度であるのに対して、オリビン化合物の重量当たりの放電容量は、充放電能力の高いものでもせいぜいコバルト酸リチウムと同等程度でしかない。さらに、材料の真密度はコバルト酸リチウムが 5.1 g/cm^3 、ニッケル酸リチウムが 4.8 g/cm^3 であるのに対して、オリビン化合物の真密度は 3.5 g/cm^3 程度であり、略30%も低い。

【 0 0 0 8 】

このため、この材料を単独で電池に用いた場合には体積当りのエネルギー密度が低くなってしまい、一般消費者のニーズである高容量化を満たすことができない。

い。さらに、オリビン化合物は電子導電性が低いという欠点があり、オリビン化合物を単独で使用した場合には、負荷特性がコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムに比べて劣るという問題がある。

【0009】

そこで、上述したそれぞれの材料の長所を有効に活用するために、ニッケル酸リチウムとオリビン化合物とを混合して正極材料として用いることが考えられるが、ニッケル酸リチウムを用いた電池の高温使用状態での安定性を引き出そうとすると、かなり多量の、例えば重量比で50%を超えるような量のオリビン化合物を混合する必要がある、本来ニッケル酸リチウムが有する長所である高い充放電容量が得られないという問題がある。

【0010】

したがって、本発明は、上述した従来の実情に鑑みて創案されたものであり、ニッケル酸リチウムの長所とオリビン化合物の長所とを併せ持つ、高放電容量及び高温安定性に優れた正極活物質及びこれを利用した非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記の問題を解消するべく、ニッケル酸リチウムとオリビン化合物との正極活物質材料としての特性を最大限に引き出すために、本発明においてはニッケル酸リチウムの表面をオリビン化合物で被膜して正極活物質を構成するものである。

【0012】

すなわち、以上の目的を達成する本発明に係る正極活物質は、一般式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_2$ (式中、 $0.05 \leq y \leq 1.2$ である。また、 $0 \leq z \leq 0.5$ である。そして、 M' は Fe 、 Co 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 B 、 Ga 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Sr からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるニッケル酸リチウム粒子の表面が、オリビン型結晶構造を有する一般式 Li_xMPO_4 (式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。また、 M は Fe 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mg からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるオリビン化合物で被覆されてなることを特徴とするものである。

【0013】

また、以上の目的を達成する本発明に係る非水電解質二次電池は、正極活物質を備えた正極と、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解質とを備え、正極活物質は、一般式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_2$ (式中、 $0.05 \leq y \leq 1.2$ である。また、 $0 \leq z \leq 0.5$ である。そして、 M' は Fe 、 Co 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 B 、 Ga 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Sr からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるニッケル酸リチウム粒子の表面がオリビン型結晶構造を有する一般式 Li_xMPO_4 (式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。また、 M は Fe 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mg からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるオリビン化合物で被覆されてなることを特徴とするものである。

【0014】

以上のような本発明に係る正極活物質は、ニッケル酸リチウムの表面を安定性に優れたオリビン化合物で被覆しているため、電解質とニッケル酸リチウムとの反応を抑制することができ、高温状態でのニッケル酸リチウムの安定性を高めることができる。

【0015】

すなわち、ニッケル酸リチウムの有する高い充放電容量を維持し、オリビン化合物の混合によるエネルギー密度の低下を抑えつつ、ニッケル酸リチウムの高温状態での安定性を高めることができ、その結果、正極活物質全体として充放電容量と高温安定性を高いレベルで両立させることが可能となる。

【0016】

また、本発明においては、ニッケル酸リチウムの表面をオリビン化合物で被覆し、オリビン化合物をニッケル酸リチウムの表面に集中的に配置させる。これにより、少量のオリビン化合物によりニッケル酸リチウムと電解液との反応抑制効果を効率的に得ることができる。その結果、例えばニッケル酸リチウムとオリビン化合物とを単純に混合した場合に比べてオリビン化合物使用量を少量に抑えることができる。これにより、オリビン化合物使用によるエネルギー密度の低下を

効果的に抑制することができる。

【0017】

また、ニッケル酸リチウムは高い電子導電性を有するため、ニッケル酸リチウムの表面に付着したオリビン化合物はオリビン化合物自体の電子導電性の低さが補われ、正極活物質としてオリビン化合物を単独で使用した場合に比べてエネルギー密度を低下させることなくオリビン化合物の特性を十分に引き出すことが可能である。

【0018】

なお、本発明においては、ニッケル酸リチウムの表面にオリビン化合物を単に付着させるのではなく、ニッケル酸リチウムの表面をオリビン化合物で被覆するということが重要である。すなわち、例えばニッケル酸リチウムとオリビン化合物とを単純混合してニッケル酸リチウムの表面にオリビン化合物がランダムに付着したような状態では、上述したような効果を得ることはできない。ニッケル酸リチウムの表面をオリビン化合物でむら無く被覆することにより上述したような本発明の効果を得ることができる。

【0019】

そして、本発明に係る非水電解質二次電池においては、上述したような正極活物質を用いているため、充放電容量と高温安定性とが高いレベルで両立した非水電解質二次電池が実現されている。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を図面を参照しながら詳細に説明する。なお、本発明は以下の記述に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

【0021】

以下、図1に示す本発明を適用して構成したコイン型非水電解質二次電池を例に説明する。本発明を適用したコイン型非水電解質二次電池1は、図1に示すように、正極2と、正極2を収容する正極缶3と、負極4と、負極4を収容する負極缶5と、正極2と負極4との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガasket7

とを備え、電解質として電解液を用いる場合には、正極缶 3 及び負極缶 5 内に非水電解液が充填されてなる。固体電解質やゲル電解質を用いる場合には、固体電解質層、ゲル電解質層を正極 2 や負極 4 の活物質上に形成する。また、正極活物質及び負極活物質はリチウムを可逆的にドーピング・脱ドーピング可能な材料である。

【 0 0 2 2 】

正極 2 は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【 0 0 2 3 】

そして、正極活物質としては、一般式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_2$ (式中、 $0.05 \leq y \leq 1.2$ である。また、 $0 \leq z \leq 0.5$ である。そして、 M' は Fe 、 Co 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 B 、 Ga 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Sr からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるニッケル酸リチウム粒子の表面が、オリビン型結晶構造を有する一般式 Li_xMPO_4 (式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。また、 M は Fe 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mg からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるオリビン化合物で被覆されてなる正極活物質が用いられる。

【 0 0 2 4 】

一般式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_2$ で表されるニッケル酸リチウムは、高い放電容量を有するという長所がある。すなわち、コバルト酸リチウムの放電容量が 150 mAh/g 程度であるのに対して、ニッケル酸リチウムでは $180 \sim 200 \text{ mAh/g}$ 程度の放電容量が得られる。また、ニッケル酸リチウムの原材料であるニッケルの価格はコバルトに比べ安価であるため、ニッケル酸リチウムはコスト面においてもコバルト酸リチウムよりも優れている。さらに、原料の供給安定性はニッケルの方がコバルトよりも良く、原料の供給安定性の面でもニッケル酸リチウムの方がコバルト酸リチウムよりも優れている。したがって、ニッケル酸リチウムを用いることにより、高放電容量を有する正極活物質を安価に提供することが可能である。

【 0 0 2 5 】

しかしながら、ニッケル酸リチウムは、前述のような長所を有する一方で、従

来のコバルト酸リチウムに比べて充電状態での安定性が低いという短所がある。これは充電時に生成する4価のNiイオンの不安低さに起因して、結晶構造の安定性が低く、電解液との反応性が高いためである。また、熱分解開始温度もコバルト酸リチウムに比べて低めである。このため、ニッケル酸リチウムを単独で正極活物質として用いた場合には、特に高温での充放電サイクルや充電状態での高温保存時における劣化が大きいという問題がある。

【0026】

また、一般式 Li_xMPO_4 で表されるオリビン型結晶構造を有するオリビン化合物は、二次電池の正極材料として使われた際、充放電に伴う結晶構造変化が少ないためサイクル特性に優れ、また結晶中の酸素原子がリンとの共有結合により安定して存在するため、電池が高温環境下に晒された際にも酸素放出の可能性が小さく安全性に優れるという利点がある。

【0027】

したがって、正極活物質としてこのような一般式 Li_xMPO_4 で表されるオリビン化合物を用いることにより、サイクル特性及び安全性に優れた非水電解質二次電池を構成することができる。このような正極活物質としては、一般式 LiMPO_4 （式中、MはFe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cr, V, Mo, Ti, Al, Nb, B, Gaからなる群より選ばれた一種以上である。）で表されるオリビン型結晶構造を有する化合物、具体的には、 LiFePO_4 （以下、リチウム鉄リン酸化物と呼ぶことがある。）などが好適である。

【0028】

このようなリチウム鉄リン酸化物は、マンガンよりも資源的に豊富で安価な材料である鉄をベースとした材料であるため、リチウム・マンガン複合酸化物系の材料を正極活物質として用いた場合と比して安価な非水電解質二次電池が実現できる。

【0029】

しかしながら、一般式 Li_xMPO_4 で表されるオリビン粒子は、前述のような長所を有する一方、エネルギー密度が低いという欠点がある。すなわち、一般的にリチウムイオン二次電池に用いられているコバルト酸リチウムの重量当りの

放電容量が 150 mA h/g 程度、ニッケル酸リチウム重量当りの放電容量が $180 \sim 200 \text{ mA h/g}$ 程度であるのに対して、オリビン化合物の重量当たりの放電容量は、充放電能力の高いものでもせいぜいコバルト酸リチウムと同等程度でしかない。さらに、材料の真密度はコバルト酸リチウムが 5.1 g/cm^3 、ニッケル酸リチウムが 4.8 g/cm^3 であるのに対して、オリビン化合物の真密度は 3.5 g/cm^3 程度であり、略 30% も低い。

【0030】

このため、オリビン化合物を単独で正極活物質として用いた場合には体積当りのエネルギー密度が低くなってしまい、高容量化を満たすことができない。さらに、オリビン化合物は電子導電性が低いという欠点があり、オリビン化合物を単独で使用した場合には、負荷特性がコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムに比べて劣るという問題がある。

【0031】

そこで、本発明においては、それぞれの問題を解消し、ニッケル酸リチウムとオリビン化合物との正極活物質材料としての特性を最大限に引き出すために、ニッケル酸リチウムの表面をオリビン化合物で被膜して正極活物質を構成する。ニッケル酸リチウムの表面を安定性に優れたオリビン化合物で被覆することにより、電解液とニッケル酸リチウムとの反応を抑制することができ、高温状態でのニッケル酸リチウムの安定性を高めることができる。すなわち、ニッケル酸リチウムの有する高い充放電容量を維持し、オリビン化合物の混合によるエネルギー密度の低下を抑えつつ、ニッケル酸リチウムの高温状態での安定性を高めることができ、全体として充放電容量と高温安定性、例えばサイクル特性や保存特性を高いレベルで両立させることが可能となる。

【0032】

ここで、本発明において重要な点は、ニッケル酸リチウムの表面にオリビン化合物を単に付着させるのではなく、ニッケル酸リチウムの表面をオリビン化合物で被覆するという点である。すなわち、例えばニッケル酸リチウムとオリビン化合物とを単純混合してニッケル酸リチウムの表面にオリビン化合物がランダムに付着したような状態では、上述したような効果を得ることはできない。ニッケ

ル酸リチウムの表面をオリビン化合物でむら無く被覆することにより初めて上述したような本発明の効果を得ることが可能となる。

【 0 0 3 3 】

また、本発明においては、ニッケル酸リチウムの表面をオリビン化合物で被覆すること、すなわちニッケル酸リチウムの表面に集中的にオリビン化合物を配置させることにより、少量のオリビン化合物でニッケル酸リチウムと電解液との反応抑制効果を効率的に得ることができる。その結果、例えばニッケル酸リチウムとオリビン化合物とを単純に混合した場合に比べてオリビン化合物使用量を少量に抑えることができる。これにより、オリビン化合物使用によるエネルギー密度の低下を抑制することが可能となる。

【 0 0 3 4 】

またニッケル酸リチウムは高い電子導電性を有するため、ニッケル酸リチウムの表面に付着したオリビン化合物はオリビン化合物自体の電子導電性の低さが補われ、正極活物質としてオリビン化合物を単独で使用した場合に比べてオリビン化合物の特性を十分に引き出せるという利点もある。

【 0 0 3 5 】

ここで、正極活物質の総重量に対するオリビン化合物の比率は5重量%～50重量%の範囲であることが好ましい。オリビン化合物の比率が5重量%未満である場合には、ニッケル酸リチウムの表面を覆うオリビン化合物粒子の数が減りすぎてしまい、本発明の効果を十分に得ることができない可能性がある。

【 0 0 3 6 】

また、オリビン化合物の比率が50重量%より大きい場合には、ニッケル酸リチウムの利点である高充放電容量を十分に得ることができなくなり、また、エネルギー密度の点から、コバルト酸リチウムなど従来の活物質に対する優位性が低くなってしまふ虞がある。したがって、オリビン化合物の比率を上記のような範囲とすることにより、ニッケル酸リチウムの利点である高充放電容量を大きく損なわずに高温安定性を向上させることができる。

【 0 0 3 7 】

例えば放電容量180mAh/gのニッケル酸リチウムと容量150mAh/g

g のオリビン化合物とを用いて本発明に係る正極活物質を構成した場合、正極活物質の放電容量は $165 \text{ mAh/g} \sim 178.5 \text{ mAh/g}$ 程度となり、放電容量の低下はニッケル酸リチウムを単独で用いた場合の略 8 % 以下程度に抑えることができる。

【 0 0 3 8 】

また、このような正極活物質の見かけの真密度は、真密度 4.8 g/cm^3 のニッケル酸リチウムと真密度 3.5 g/cm^3 のオリビン化合物を用いた場合、 $4.15 \text{ g/cm}^3 \sim 4.74 \text{ g/cm}^3$ となり、真密度の低下は略 1 4 % 以内に抑えることができる。

【 0 0 3 9 】

なお、本発明に用いるオリビン化合物としては、特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 5 5 号公報などで述べられているような、合成時の焼成温度が $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 、或いはその近傍温度で焼成されたものを用いることが好ましい。このような温度で焼成されたオリビン化合物は一般に、平均粒子径がニッケル酸リチウムの平均粒子径に比べ小さく、オリビン化合物の粒子径はニッケル酸リチウムの少なくとも $1/2$ 以下になることが確認されている。例えば、ニッケル酸リチウムの平均粒子径が $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 程度であるのに対し、オリビン化合物の平均粒子径は $5 \mu\text{m}$ 以下程度となる。

【 0 0 4 0 】

また、本発明において、上記の「平均粒子径」は一部の一次粒子と、一次粒子が凝集体を形成した二次粒子の混合状態で計測される値であるが、オリビン化合物の二次粒子はニッケル酸リチウムの二次粒子に比べて一次粒子に粉砕され易いため、前述の焼成温度範囲であればオリビン化合物の粒子はほとんどニッケル酸リチウム粒子の略 $1/10$ 以下にすることができる。すなわち、オリビン化合物の粒子径を、ニッケル酸リチウム二次粒子の表面を覆う材料として都合の良い大きさとすることができる。逆に、 700°C を超えるような高い温度で焼成して得たオリビン化合物を用いた場合、その一次粒子径が大きくなりすぎるため、ニッケル酸リチウムの表面被覆材としては好ましくないものになってしまう。

【 0 0 4 1 】

また、オリビン化合物の粒子径がニッケル酸リチウム粒子径の $1/2$ 以下であれば、計算上、28 個以上のオリビン化合物粒子がニッケル酸リチウムの表面に配置することができ、最低限、所望の効果をj得ることが可能である。

【0042】

すなわち、本発明においては、オリビン化合物の平均粒子径は、ニッケル酸リチウムの平均粒子径の $1/2$ 以下であることが好ましい。そして、好ましいオリビン化合物の平均粒子径は、ニッケル酸リチウムの平均粒子径の $1/10$ 以下である。なお、下限はオリビン粒子の製造限界値とされる。オリビン化合物は、平均粒子径が細かい方がニッケル酸リチウムの表面を被覆しやすく、またニッケル酸リチウム粒子の表面を緻密に覆い、被覆することができ、本発明の効果をより効果的に得ることができる。

【0043】

また、オリビン化合物によるニッケル酸リチウムの表面の被覆厚さは、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。オリビン化合物によるニッケル酸リチウムの表面の被覆厚さが $0.1\mu\text{m}$ よりも薄い場合には、本発明の効果が得られない虞がある。また、オリビン化合物によるニッケル酸リチウムの表面の被覆厚さが $10\mu\text{m}$ よりも厚い場合には、正極活物質におけるオリビン粒子の比率が多くなりすぎるため、体積当たりの充放電容量が減少し、体積当たりのエネルギー密度が減少してしまうため高い充放電容量が得られなくなってしまう。したがって、オリビン化合物によるニッケル酸リチウムの表面の被覆厚さを上記のような範囲とすることにより、本発明の効果を確実に得ることができる。

【0044】

以上のような本発明に係る正極活物質では、ニッケル酸リチウム及びオリビン化合物のそれぞれの欠点が補われ、ニッケル酸リチウムの長所である高充放電容量とオリビン化合物の長所である高温安定性とを両立した、従来のコバルト酸リチウムより優れた正極活物質が実現されている。そして、これを利用することにより、良好な充放電容量を有し、且つ高温安定性にも優れた非水電解質二次電池を実現することができる。

【0045】

正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解質二次電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。また、正極活物質層には、導電剤等、公知の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【 0 0 4 6 】

正極缶 3 は、正極 2 を収容するものであり、また、非水電解質二次電池 1 の正極側外部端子としての機能を兼ねるものである。

【 0 0 4 7 】

負極 4 は、負極集電体上に、負極活物質を含有する負極活物質層が形成される。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【 0 0 4 8 】

そして、負極活物質としてはリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料であればいずれも使用することができる。例示するならば難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等のコークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、フェノール樹脂やフラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化した有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等の炭素質材料を使用することができる。また金属リチウム、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物が挙げられる。これら金属、合金あるいは化合物は、例えば、化学式 $D_s E_t Li_u$ で表されるものである。この化学式において、D はリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素、および半導体元素のうちの少なくとも 1 種を表わし、E はリチウムおよび D 以外の金属元素および半導体元素のうちの少なくとも 1 種を表す。また、s、t および u の値は、それぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ である。中でも、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素あるいは半導体元素としては、4 B 族の金属元素あるいは半導体元素が好ましく、特に好ましくはケイ素あるいはスズであり、最も好ましくはケイ素である。酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ等の比較的電位が卑な電位でリチウムをドーブ脱ドーブする酸化物やその他窒化物なども同様に使用可能である。

【 0 0 4 9 】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解質二次電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【 0 0 5 0 】

負極缶 5 は、負極 4 を収容するものであり、また、非水電解質二次電池 1 の負極側外部端子としての機能を兼ねるものである。

【 0 0 5 1 】

非水電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液、電解質塩を含有させた固体電解質、高分子電解質、高分子化合物などに電解質を混合または溶解させた固体状もしくはゲル状電解質等を用いることができる。

【 0 0 5 2 】

非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これらの有機溶媒はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例示するならば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いることができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような有機溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 5 3 】

固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質いずれも用いることができる。無機固体電解質としては、窒化リチウム、よう化リチウム等が挙げられる。また、高分子固体電解質は、電解質塩と該電解質塩を溶解する高分子化合物とからなり、この高分子化合物は

ポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系、アクリレート系などを、単独あるいは分子中に共重合、または混合して用いることができる。

【 0 0 5 4 】

また、ゲル状電解質のマトリックスとしては上記の非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子が利用できる。ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、例えば、ポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）などのフッ素系高分子を使用することができる。

【 0 0 5 5 】

また、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル及びポリアクリロニトリルの共重合体を使用することができる。共重合モノマー（ビニル系モノマー）としては、例えば、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、イタコン酸、水素化メチルアクリレート、水素化エチルアクリレート、アクリルアミド、塩化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等を挙げることができる。さらに、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ポリエチレンプロピレンジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ビニル樹脂、アクリロニトリルメタアクリレート樹脂、アクリロニトリルアクリレート樹脂等を使用することができる。

【 0 0 5 6 】

また、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、ポリエチレンオキサイド及びポリエチレンオキサライドの共重合体、同架橋体などのエーテル系高分子を使用することができる。共重合モノマーとしては、例えば、ポリプロピレンオキサイド、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等を挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

なお、以上のような高分子の中でも、特に酸化還元安定性から、フッ素系高分子を用いることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

そして、上記電解質中で用いられる電解質塩はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例示するならば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等を用いることができる。

【 0 0 5 9 】

セパレータ6は、正極2と、負極4とを離間させるものであり、この種の非水電解質二次電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。なお、電解質として固体電解質、ゲル電解質を用いた場合には、このセパレータ6は必ずしも設けなくともよい。

【 0 0 6 0 】

絶縁ガasket7は、正極缶3及び負極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである、負極缶5に組み込まれ一体化されている。

【 0 0 6 1 】

以上のように構成されたコイン型非水電解質二次電池1においては、正極活物質として、一般式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_2$ （式中、 $0.05 \leq y \leq 1.2$ である。また、 z は $0 \leq z \leq 0.5$ である。そして、 M' はFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srからなる群より選ばれる一種以上である。）で表されるニッケル酸リチウム粒子の表面が、オリビン型結晶構造を有する一般式 Li_xMPO_4 （式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。また、 M はFe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mgからなる群より選ばれる一種以上である。）で表されるオリビン化合物で被覆されてなる正極活物質を用いているため、ニッケル酸リチウム及びオリビン化合物のそれぞれの欠点が補われ、ニッケル酸リチウムの長所である高充放電容量とオリビン化合物の長所である高温安定性とを両立した、良好な充放電容量を有し且つ高温安定性にも優れた非水電解質二次電池が実現されている。

【 0 0 6 2 】

以上のように構成された非水電解質二次電池1は、例えば電解質として電解液

を用いる場合、以下のようにして作製される。

【 0 0 6 3 】

まず、正極 2 を作製する。原料となるニッケル酸リチウム (LiNiO_2) とリチウムマンガン系オリビン化合物 (LiMnPO_4) との各粉末を、所定の比率、例えばオリビン化合物の混合比が 2 0 重量% となるように秤量して軽く混合する。

【 0 0 6 4 】

ここで、本発明に用いるオリビン化合物としては、特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 5 5 号公報などで述べられているような、合成時の焼成温度が $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 、或いはその近傍温度で焼成されたものを用いることが好ましい。このような温度で焼成されたオリビン化合物は一般に、平均粒子径がニッケル酸リチウムの平均粒子径に比べ小さく、オリビン化合物の粒子径はニッケル酸リチウムの少なくとも $1/2$ 以下になることが確認されており、前述の焼成温度範囲であればオリビン化合物の粒子はほとんどニッケル酸リチウム粒子の略 $1/10$ 以下にすることができ。すなわち、オリビン化合物の粒子径を、ニッケル酸リチウム二次粒子の表面を覆う材料として都合の良い大きさとすることができる。

【 0 0 6 5 】

一方、 700°C を超えるような高い温度で焼成して得たオリビン化合物を用いた場合、その一次粒子径が大きくなりすぎるため、ニッケル酸リチウムの表面被覆材としては好ましくない。

【 0 0 6 6 】

したがって、このような温度で焼成されたオリビン化合物を用いることにより、本発明に係る正極活物質を確実に構成することができる。

【 0 0 6 7 】

その後、この混合物に強い摩擦や衝撃を伴う攪拌を施す。これによりニッケル酸リチウムとオリビン化合物が複合化され、ニッケル酸リチウムの表面がオリビン化合物で被覆される。

【 0 0 6 8 】

強い摩擦力や衝撃力を伴う攪拌には、例えば高速回転式衝撃粉碎機の一種であ

るディスクミル装置、混合粉碎機、高速攪拌混合機などを用いることができる。これらの装置を用いることにより、投入材料に対して十分且つ均一に強い摩擦や衝撃を伴う粉碎・攪拌処理を施すことができる。そして、これらの装置に投入された混合物においては、強い摩擦力や強い衝撃力により、ニッケル酸リチウムの表面にオリビン化合物が被覆される。

【 0 0 6 9 】

なお、それぞれの装置での処理条件は、装置の仕様、混合物の処理量などにより適宜設定すればよい。

【 0 0 7 0 】

次に、上記のような強い摩擦や衝撃を伴う粉碎・攪拌処理が施された混合物を正極活物質として正極を作製する。適量の導電剤を混合した正極活物質と結着剤とを溶剤中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。そして、正極合剤を正極集電体上に均一に塗布し、乾燥させる。これにより、正極活物質層を有する正極 2 が作製される。

【 0 0 7 1 】

次に、負極 4 を作製する。負極 4 を作製するには、まず、負極活物質と結着剤とを溶剤中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を負極集電体上に均一に塗布し、乾燥させて負極活物質層を形成することにより負極 4 が作製される。

【 0 0 7 2 】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製する。

【 0 0 7 3 】

そして、正極 2 を正極缶 3 に収容し、負極 4 を負極缶 5 に収容し、正極 2 と負極 4 との間にセパレータ 6 を配する。さらに正極缶 3 及び負極缶 5 内に非水電解液を注入し、絶縁ガasket 7 を介して正極缶 3 と負極缶 5 とをかしめて固定することにより、非水電解質二次電池 1 が完成する。

【 0 0 7 4 】

なお、本発明に係る非水電解質二次電池においては、電池形状については特に限定されることはなく、上述したコイン型の他に円筒型、角型、ボタン型、ラミ

ネットシール型等の種々の形状に構成することができる。

【0075】

また、負極、正極の電極の作製方法も上記の記載に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば材料に公知の結着剤、導電性材料等を添加し溶剤を加えて塗布する方法、材料に公知の結着剤等を添加し加熱して塗布する方法、材料単独あるいは導電性材料さらには結着材と混合して成型等の処理を施して成型体電極を作製する方法等、種々の方法を用いることができる。

【0076】

より具体的には、上記のように結着材、有機溶剤等と混合してスラリー状にした後、集電体上に塗布、乾燥して作製する方法、あるいは、結着材の有無にかかわらず、活物質に熱を加えたまま加圧成型することにより強度を有した電極を作製する方法などを用いることができる。

【0077】

電池の組み立て方法も、上記のように電極とセパレータを順次積層する積層方式や、正負極間にセパレータを介して巻芯の周囲に巻回する巻回方式など公知の方法を用いることができる。また、巻回方式で角型電池を作製する場合にも本発明は有効である。

【0078】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実験結果に基づいてさらに詳細に説明する。以下では、本発明を適用した正極活物質を作製し、得られた正極活物質を用いて電池を作製して、その特性を評価した。なお、本発明は以下の例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

【0079】

<実施例1>

実施例1では以下のようにして正極活物質、及び円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0080】

(正極の作製)

まず、正極活物質を作製した。原料となるニッケル酸リチウム (LiNiO_2) とリチウムマンガン系オリビン化合物 (LiMnPO_4) との各粉末を、オリビン化合物の混合比が 20 重量%となるように秤量して軽く混合した後、高速回転式衝撃粉砕機的一种であるディスクミル装置に投入した。そして、ディスクの付いた円盤を 10,000 rpm で回転させ、10 分間の処理を施した。

【0081】

このディスクミル装置の概略構成図を図 2 に示す。このディスクミル装置は、投入材料に対して必要十分な粉砕・攪拌処理を施すためにディスク 8 の回転に伴って外周部に送られた処理物が再び攪拌部 9 に戻るような循環構造とされている。このディスクミル装置を用いることにより、投入材料に対して十分且つ均一に粉砕・攪拌処理を施すことができる。そして、このディスクミル装置に投入された原料は、高速で回転するディスクとの強い衝撃力により、母粒子であるニッケル酸リチウムの表面にオリビン化合物が被覆される。

【0082】

次に、ディスクミル装置による粉砕・攪拌処理の処理物の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) で観察した。その結果、ニッケル (Ni) が明瞭に検出された直径が略 10~20 μm 程度の大きめの粒子 (以下、母粒子と呼ぶ。) の周囲に、P (リン) が明瞭に検出された小さい粒子 (以下、子粒子と呼ぶ。) が、層状に略 0.5~3 μm の厚みで緻密に付着していることが確認された。この様子を図 3 に模式的に示す。図 3 において、中心部の黒塗りの部分が母粒子 11 であり、母粒子 11 の周囲を覆っているのが子粒子 12 である。そして、検出された元素の種類、および粒子の大きさから母粒子 11 がニッケル酸リチウム、子粒子 12 がオリビン化合物であることが確認された。

【0083】

次に、上記のようにして得られた処理物を正極活物質として用いて電池を作製した。

【0084】

まず、正極活物質を 90 重量%と、導電剤としてアセチレンブラックを 5 重量

%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量%とを混合して正極合剤を調製した。この正極合剤を、溶剤となるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。そして、この正極合剤スラリーを正極集電体30として用いる厚さ20 μ mの帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形することで帯状の正極22を得た。

【0085】

(負極の作製)

負極活物質となるグラファイトを90重量部と、結着剤となるポリフッ化ビニリデン(PVdF)10重量部とを混合し、負極合剤を調製した。この負極合剤を、溶剤となるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。そして、この負極合剤スラリーを負極集電体29として用いる厚さ10 μ mの帯状の銅箔の両面に均一に塗布して乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形することで帯状の負極21を得た。

【0086】

(電池の組み立て)

以上のように作製された帯状の正極22、帯状の負極21および厚さ25 μ mの微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータ23を負極21、セパレータ23、正極22、セパレータ23の順序に積層し、この積層体を渦巻状に多数回巻回することによって図4に示す渦巻式電極素子を作製した。

【0087】

この渦巻式電極素子を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶25に収納し、当該電極体の上下両面に絶縁板24を配置した。次いで、アルミニウム製正極リード32を正極集電体30から導出して、電池蓋27と電気的な導通が確保された安全弁28の突起部に溶接し、ニッケル製負極リード31を負極集電体29から導出して電池缶25の底部に溶接した。

【0088】

また、電解液として、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積混合比が1:2である混合溶液に、電解質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を0.5 mol/l、 LiPF_6 を0.5 mol/l溶解させることにより非水電解

液を調製した。

【0089】

最後に、上述の渦巻式電極素子が組み込まれた電池缶25内に電解液を注入した後、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット26を介して電池缶25をかしめることにより、安全弁28、PTC素子ならびに電池蓋27を固定し、図4に示す外径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0090】

<比較例1>

ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)とリチウムマンガン系オリビン化合物(LiMnPO_4)との各粉末を乳鉢で30分間混合して正極活物質を調製したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を調製し、非水電解液二次電池を作製した。

【0091】

<比較例2>

正極活物質としてニッケル酸リチウム(LiNiO_2)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0092】

以上のようにして作製した実施例1、比較例1及び比較例2の非水電解液二次電池について高温サイクル特性を評価した。高温サイクル特性の評価は以下のように行った。

【0093】

(高温サイクル特性の評価)

実施例1、比較例1及び比較例2の非水電解液二次電池について、環境温度50℃、充電電圧4.2V、充電電流1000mA、充電時間4時間の条件で充電を行った(定電流一定電圧充電)。その後、放電電流1000mA、終止電圧3.0Vで放電を行った。さらに上記と同じ条件で充放電を繰り返して放電容量の変化を調べた。その結果を図5に示す。

【0094】

図5より、本発明を適用した実施例1の非水電解液二次電池では、放電容量の

減少は緩やかであり、且つ一定の割合で安定して減少していることが判る。また、サイクルを重ねた場合においても、放電容量の減少は少なく、高容量が得られていることが判る。

【 0 0 9 5 】

一方、比較例 1 及び比較例 2 の非水電解液二次電池では、サイクル初期において急激に放電容量が減少しており、また、サイクルを重ねたときの放電容量の減少量も実施例 1 と比べて大きなものとなっている。

【 0 0 9 6 】

このことから、本発明を適用することにより、従来の正極活物質と比較して放電容量及び高安定性に優れた正極活物質が実現可能であるといえ、また、これを利用することにより高放電容量及び高安定性に優れ、安定した高温サイクル特性を有する非水電解質二次電池が実現可能であるといえる。

【 0 0 9 7 】

< 実施例 2 >

ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) とリチウムマンガン系オリビン化合物 (LiMnPO_4) との各粉末を、オリビン化合物の混合比が 20 重量%となるように秤量して軽く混合した後、図 6 に示す円筒容器 4 1 と粉砕バー 4 2 とを組み合わせた独自の混合粉砕機に投入した。この粉砕機は円筒容器を高速で円周運動させることにより、投入した原料が混合されると共に、粉砕バーと円筒容器内壁との間での粉砕原料が強い摩擦力を受け、母粒子であるニッケル酸リチウムの周囲を子粒子であるオリビン化合物により被覆することができるものである。すなわち、このような混合粉砕機を用いることにより、実施例 1 と同様に粒子径の大きなニッケル酸リチウムの表面を粒子径の小さなオリビン化合物で被覆することができる。

【 0 0 9 8 】

次に、混合粉砕機による処理物の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) で観察した。その結果、ニッケル (Ni) が明瞭に検出された直径が略 10 ~ 20 μm 程度の大きめの粒子 (以下、母粒子と呼ぶ。) の周囲に、P (リン) が明瞭に検出された小さい粒子 (以下、子粒

子と呼ぶ。)が、層状に略0.5～3 μm の厚みで緻密に付着していることが確認された。そして、検出された元素の種類、および粒子の大きさから母粒子がニッケル酸リチウム、子粒子がオリビン化合物であることが確認された。

【0099】

このようにして得た正極活物質を用いて、実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製し、上記と同様にして高温サイクル特性を評価した。その結果、実施例1と同様に放電容量の減少は緩やかであり、且つ一定の割合で安定して減少することが確認された。また、サイクルを重ねた場合においても、放電容量の減少は少なく、高容量が得られていることが確認された。

【0100】

これらのことより、実施例2においても、従来の正極活物質と比較して放電容量及び高安定性に優れた正極活物質が実現可能であるといえ、また、これを利用することにより高放電容量及び高安定性に優れ、安定した高温サイクル特性を有する非水電解質二次電池が実現可能であるといえる。

【0101】

<実施例3>

ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) とリチウムマンガン系オリビン化合物 (LiMnPO_4) との各粉末を、オリビン化合物の混合比が20重量%となるように秤量して軽く混合した後、図7に示す高速攪拌混合機に投入した。この高速攪拌混合機は、容器50内部の攪拌羽根51が、羽根先端速度80 m/s 程度で回転することにより、原料を高分散状態にしたうえで各原料粒子に強い衝撃力を与え、母粒子であるニッケル酸リチウムの周囲を子粒子であるオリビン化合物で被覆することができる。すなわち、このような混合粉碎機を用いることにより、実施例1と同様に粒子径の大きなニッケル酸リチウムの表面を粒子径の小さなオリビン化合物で被覆することができる。なお、処理時間は30分間とした。

【0102】

次に、高速攪拌混合機による処理物の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型X線分析装置 (EDS) で観察した。その結果、ニッケル (Ni) が明瞭に検出された直径が略10～20 μm 程度の大きめの粒子(以下、

母粒子と呼ぶ。)の周囲に、P(リン)が明瞭に検出された小さい粒子(以下、子粒子と呼ぶ。)が、層状に略0.5~3 μ mの厚みで緻密に付着していることが確認された。そして、検出された元素の種類、および粒子の大きさから母粒子がニッケル酸リチウム、子粒子がオリビン化合物であることが確認された。

【0103】

このようにして得た正極活物質を用いて、実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製し、上記と同様にして高温サイクル特性を評価した。その結果、実施例1と同様に放電容量の減少は緩やかであり、且つ一定の割合で安定して減少することが確認された。また、サイクルを重ねた場合においても、放電容量の減少は少なく、高容量が得られていることが確認された。

【0104】

これらのことより、実施例3においても、従来の正極活物質と比較して放電容量及び高安定性に優れた正極活物質が実現可能であるといえ、また、これを利用することにより高放電容量及び高安定性に優れ、安定した高温サイクル特性を有する非水電解質二次電池が実現可能であるといえる。

【0105】

【発明の効果】

本発明に係る正極活物質は、一般式 $Li_yNi_{1-z}M'_zO_2$ (式中、 $0.05 \leq y \leq 1.2$ である。また、 $0 \leq z \leq 0.5$ である。そして、 M' はFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srからなる群より選ばれる一種以上である。)で表されるニッケル酸リチウム粒子の表面が、オリビン型結晶構造を有する一般式 Li_xMPO_4 (式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。また、MはFe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mgからなる群より選ばれる一種以上である。)で表されるオリビン化合物で被覆されてなるものである。

【0106】

また、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極活物質を備えた正極と、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解質とを備え、上記正極活物質は、一般式 Li_yN

$i_{1-z}M'_zO_2$ (式中、 $0.05 \leq y \leq 1.2$ である。また、 $0 \leq z \leq 0.5$ である。そして、 M' は Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるニッケル酸リチウム粒子の表面がオリビン型結晶構造を有する一般式 Li_xMPO_4 (式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。また、 M は Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mg からなる群より選ばれる一種以上である。) で表されるオリビン化合物で被覆されてなるものである。

【0107】

以上のような本発明に係る正極活物質では、ニッケル酸リチウム及びオリビン化合物のそれぞれの欠点が互いに補われ、ニッケル酸リチウムの長所である高充放電容量とオリビン化合物の長所である高温安定性とを両立した正極活物質を実現することができる。

【0108】

したがって、本発明によれば、ニッケル酸リチウムの長所とオリビン化合物の長所とを併せ持つ、高放電容量及び高温安定性に優れた正極活物質及び非水電解質二次電池を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用して構成したコイン型非水電解液二次電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図2】

実施例1で使用した高速回転式衝撃粉碎機的一种であるディスクミル装置の概略構成図である。

【図3】

ディスクミル装置による処理物の観察結果を示す模式図である。

【図4】

本発明を適用して構成した円筒型非水電解液二次電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図5】

実施例 1 における放電容量とサイクル回数との関係を示す特性図である。

【図 6】

実施例 2 で使用した混合粉碎機の概略構成図である。

【図 7】

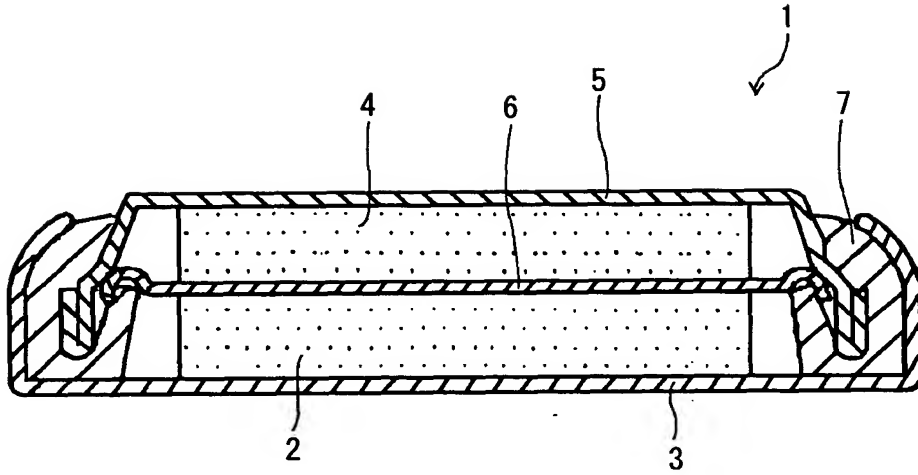
実施例 3 で使用した高速攪拌混合機の概略構成図である。

【符号の説明】

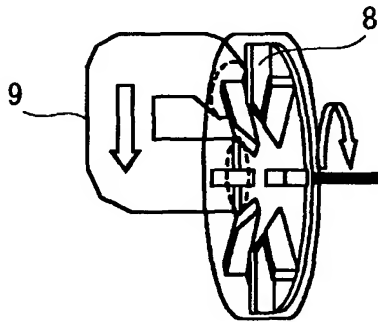
- 1 非水電解液二次電池
- 2 正極
- 3 正極缶
- 4 負極
- 5 負極缶
- 6 セパレータ
- 7 絶縁ガasket
- 2 1 負極
- 2 2 正極
- 2 3 セパレータ
- 2 4 絶縁板
- 2 5 電池缶
- 2 6 絶縁封口ガasket
- 2 7 電池蓋
- 2 8 安全弁
- 2 9 負極集電体
- 3 0 正極集電体
- 3 1 負極リード
- 3 2 正極リード

【書類名】 図面

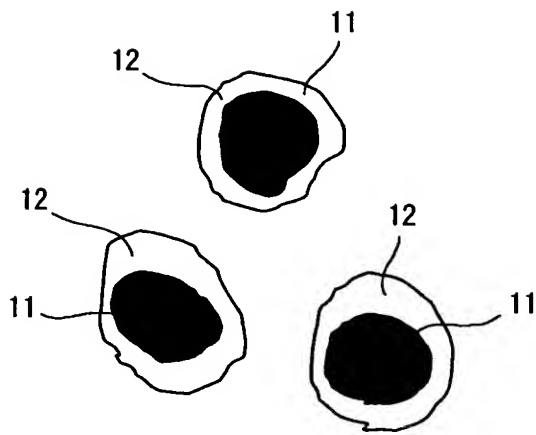
【図 1】



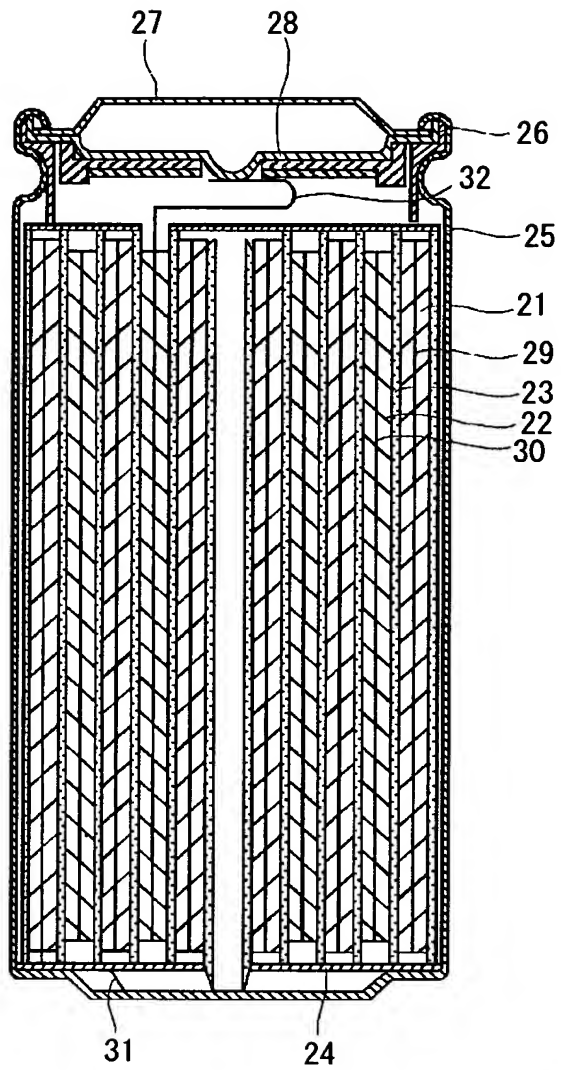
【図 2】



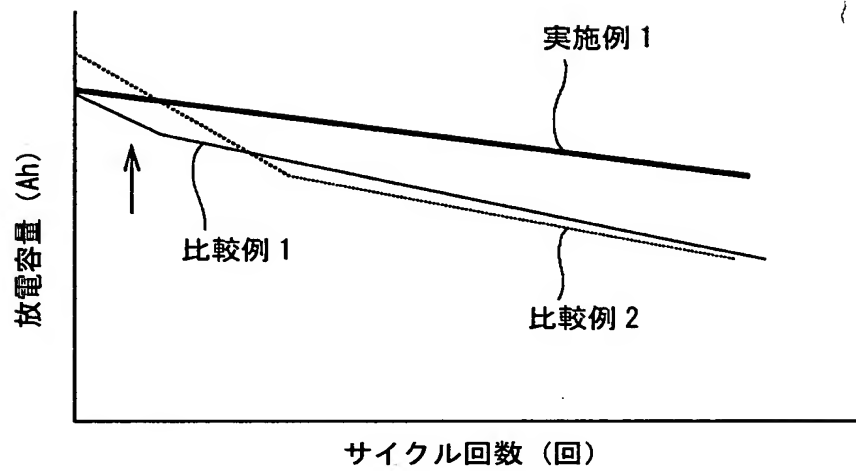
【図 3】



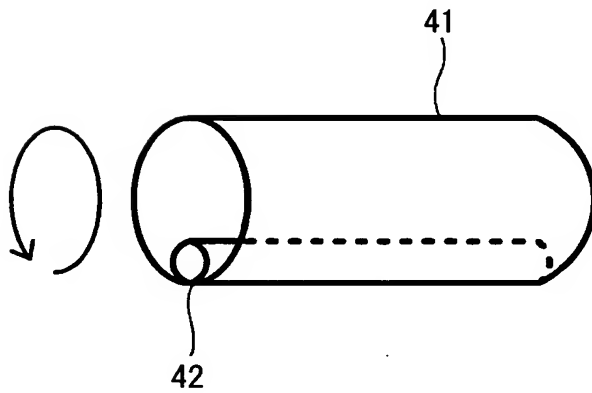
【図 4】



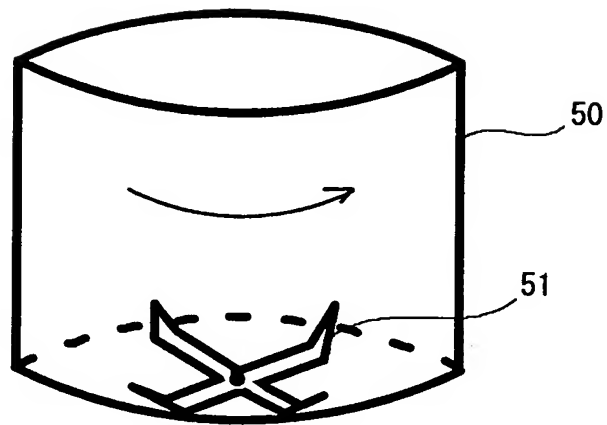
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ニッケル酸リチウムの長所とオリビン化合物の長所とを併せ持つ、高放電容量及び高温安定性に優れた正極活物質及びこれを利用した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明に係る正極活物質は、一般式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_2$ （式中、 $0.05 \leq y \leq 1.2$ である。また、 $0 \leq z \leq 0.5$ である。そして、 M' は Fe 、 Co 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 B 、 Ga 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Sr からなる群より選ばれる一種以上である。）で表されるニッケル酸リチウム粒子の表面が、オリビン型結晶構造を有する一般式 Li_xMPO_4 （式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。また、 M は Fe 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mg からなる群より選ばれる一種以上である。）で表されるオリビン化合物で被覆されてなることを特徴とする。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名	ソニー株式会社